



PCT/EP 03 / 50077

EPO - DG 1

Rec'd PCT/PTO

27 SEP 2003
26 03. 20032004
X

SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
CONFÉDÉRATION SUISSE
CONFEDERAZIONE SVIZZERA

(68)

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Bescheinigung

Die beiliegenden Akten stimmen mit den ursprünglichen technischen Unterlagen des auf der nächsten Seite bezeichneten Patentgesuches für die Schweiz und Liechtenstein überein. Die Schweiz und das Fürstentum Liechtenstein bilden ein einheitliches Schutzgebiet. Der Schutz kann deshalb nur für beide Länder gemeinsam beantragt werden.

REC'D 20 MAY 2003

WIPO PCT

Attestation

Les documents ci-joints sont conformes aux pièces techniques originales de la demande de brevet pour la Suisse et le Liechtenstein spécifiée à la page suivante. La Suisse et la Principauté de Liechtenstein constituent un territoire unitaire de protection. La protection ne peut donc être revendiquée que pour l'ensemble des deux Etats.

Attestazione

I documenti allegati sono conformi agli atti tecnici originali della domanda di brevetto per la Svizzera e il Liechtenstein specificata nella pagina seguente. La Svizzera e il Principato di Liechtenstein formano un unico territorio di protezione. La protezione può dunque essere rivendicata solamente per l'insieme dei due Stati.

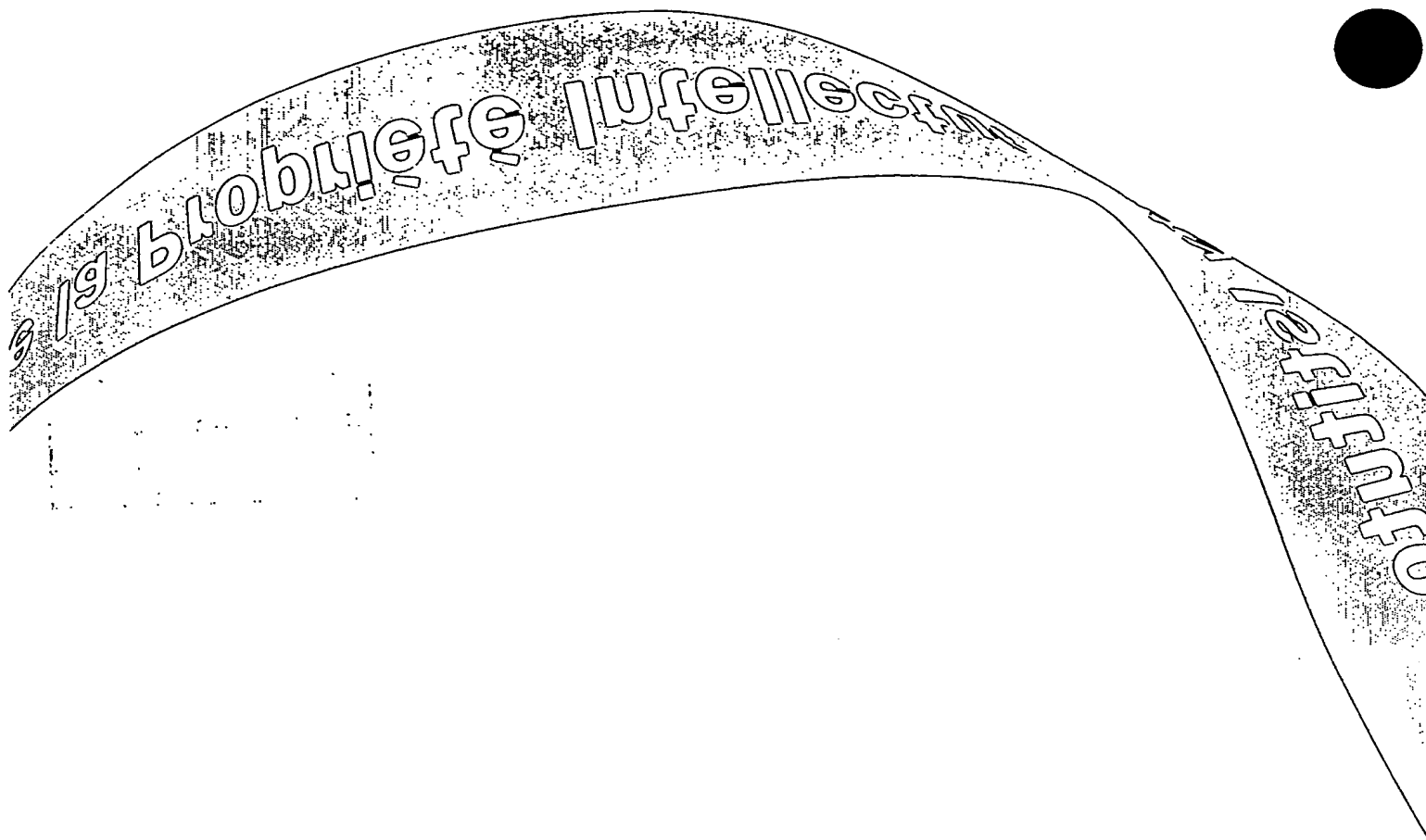
Bern, 29. JAN. 2003

Eidgenössisches Institut für Geistiges Eigentum
Institut Fédéral de la Propriété Intellectuelle
Istituto Federale della Proprietà Intellettuale

Patentverfahren
Administration des brevets
Amministrazione dei brevetti

Rolf Hofstetter
Rolf Hofstetter

BEST AVAILABLE COPY



Patentgesuch Nr. 2002 0537/02

HINTERLEGUNGSBESCHEINIGUNG (Art. 46 Abs. 5 PatV)

Das Eidgenössische Institut für Geistiges Eigentum bescheinigt den Eingang des unten näher bezeichneten schweizerischen Patentgesuches.

Titel:
Organische Verbindungen.

Patentbewerber:
Vantico AG
Klybeckstrasse 200
4057 Basel

Vertreter:
Solvias AG
Klybeckstrasse 191
4057 Basel

Anmeldedatum: 28.03.2002

Voraussichtliche Klassen: C08F, G03F

Organische Verbindungen

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Acrylatpolymere, ein Verfahren zu deren Herstellung, photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend diese Polymere, und die Verwendung der Zusammensetzungen vor allem bei der Herstellung elektronischer Bauelemente. Unter dem Begriff elektronische Bauelemente werden Bauelemente verstanden, die einen Einsatz in der Elektronik finden, wie zum Beispiel Leiterplatten oder optoelektronische Bauelemente.

Photopolymerisierbare Zusammensetzungen z.B. für die Verwendung als Photoresist, wie z.B. als Ätzresist zur Strukturierung einer beliebigen Metalloberfläche oder als Lötstopplack zur Beschichtung von strukturierten Metalloberflächen, sind seit langem bekannt. Weiterhin finden photopolymerisierbare Zusammensetzungen bei der Laserdirektbelichtung (Laser direct imaging, LDI), in der Mikroelektronik, in der Thin Film Transistor (TFT) - und Liquid Crystal Display (LCD)-Technologie, bei der Herstellung von Druckplatten sowie als Tinte in Inkjetverfahren eine Anwendung.

Nicht photosensitive Acrylatpolymere, die als Binderpolymere in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden, sind bekannt, wie in US 4,361,640, US 4,925,768 beschrieben. Photosensitive Acrylatpolymere sind Polymere, die photoreaktive ethylenisch ungesättigte Bindungen enthalten.

Auch photosensitive Polymere werden als Binderpolymere in photopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet, wie in US 5,296,334. Jedoch besteht gegenüber (Meth)acrylat enthaltenden funktionalisierten Polymeren ein Vorbehalt hinsichtlich ihrer Eignung in Primär- oder Ätzresistformulierungen, wie in US 6,166,245, Spalte 1, Zeilen 42-55, näher erläutert.

Die aus dem Stand der Technik bekannten photopolymerisierbaren Zusammensetzungen vermögen nicht allen an sie gestellten Anforderungen gerecht zu werden. Es besteht daher ein Bedarf an verbesserten Zusammensetzungen.

Für die Verwendung von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen als Photoresist ist insbesondere eine Verbesserung der Photosensitivität, der Oberflächenhärte, der

Strippbarkeit, des Kaltfliessverhaltens sowie der Stapelbarkeit von beschichteten und getrockneten Substraten wünschenswert.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Zusammensetzungen bereitzustellen, die diesen Anforderungen entsprechen.

Überraschenderweise weisen die erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen eine hohe Härte nach dem Trocknen bei gleichzeitiger hoher Photoempfindlichkeit auf. Die hohe Härte der Beschichtung nach dem Trocknen hat einen positiven Effekt auf das Kaltfliessverhalten und auf die Defektrate verursacht durch mechanische Beschädigungen. Die photoreaktiven Binderpolymere erhöhen die Photoempfindlichkeit der photosensitiven Zusammensetzungen, welche nach der Vernetzung bzw. Aushärtung eine höhere Härte bei gleichbleibender Flexibilität aufweisen als entsprechende Zusammensetzungen mit nicht funktionalisierten Binderpolymeren. Trotz der hohen Photoempfindlichkeit weisen die photosensitiven Zusammensetzungen eine ausgezeichnete Strippbarkeit auf. Die hohe Photoempfindlichkeit der erfindungsgemässen Zusammensetzungen ermöglicht eine Verringerung des Anteils an Photoinitiator und damit eine kostengünstigere Herstellung. Die erfindungsgemässen Photoresistenzzusammensetzungen sind ausserdem durch eine sehr gute Lagerstabilität charakterisiert.

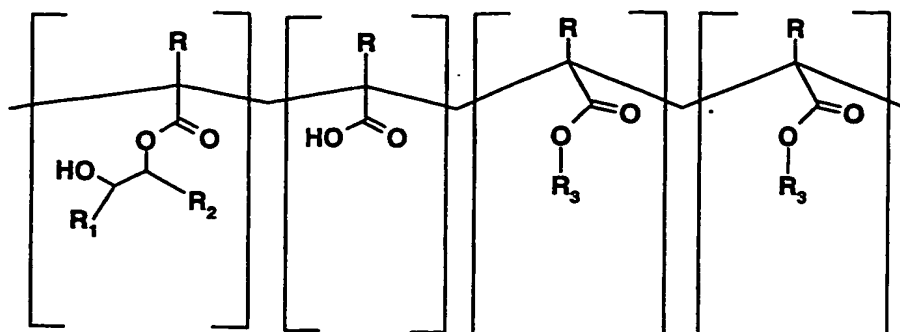
Ein Gegenstand der Erfindung ist somit ein Reaktionsprodukt bestehend mindestens aus

- a) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung von Acryl- und Methacrylsäure und
- b) einem (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls substituiertem Phenol, C₁-C₈-Hydroxyalkylbenzol oder C₁-C₈-Hydroxyalkoxybenzol und Methyl(meth)acrylat im Molverhältnis 5:95 bis 100:0,

wobei 15-70% der Acryl- bzw. Methacrylsäureeinheiten mit einer Glycidylvinylverbindung umgesetzt sind.

Im weiteren soll, falls nicht ausdrücklich anders bestimmt, unter Acrylsäure bzw. Acrylat immer auch Methacrylsäure bzw. Methacrylat oder Mischungen hieraus verstanden werden.

Die erfindungsgemässen Reaktionsprodukte entsprechen Acrylatpolymeren enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel (I)



(I),

wobei R unabhängig voneinander H oder CH₃;

R₁ einen mit einer Vinylgruppe substituierten organischen Rest;

R₂ Wasserstoff oder zusammen mit R₁ und unter Einschluss der R₁ und R₂ verbindenden Ethylengruppe einen sechs- bis achtgliedrigen Kohlenstoffring, welcher einen mit einer Vinylgruppe substituierten organischen Rest trägt; und

R₃ unabhängig voneinander Methyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkylphenyl, gegebenenfalls substituiertes C₁-C₈-Alkoxyphenyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, wie C₅-C₈-Cycloalkyl, bedeutet, mit der Angabe, dass mindestens für eine Monomereinheit R₃ von Methyl verschieden ist.

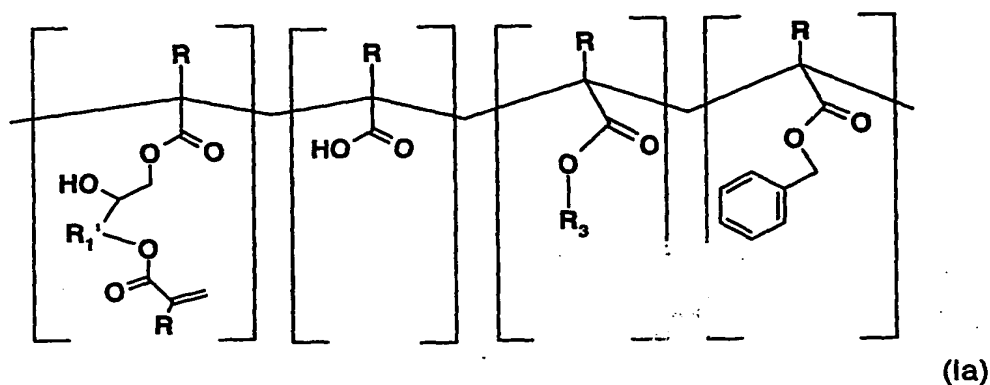
Die Abfolge der Monomereinheiten ist beispielhaft in der allgemeinen Formel (I) angegeben und wird durch das Herstellungsverfahren und die gewählten Molverhältnisse bestimmt.

Die erfindungsgemäss verwendeten Glycidylvinylverbindungen weisen jeweils einen Epoxidrest und einen Vinylrest auf, wobei ein Acrylatrest als Vinylrest bevorzugt ist. Beispiele solcher Glycidylvinylverbindungen finden sich unter anderem auch in US 4,927,884, Spalte 12, Zeilen 19 folgende. Somit steht R₁ in der Bedeutung des mit einer Vinylgruppe substituierten organischen Restes beispielsweise für einen mit einer Vinylgruppe substituierten aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Rest. R₁ kann beispielsweise in der Bedeutung des aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Restes gegebenenfalls substituiertes Alkyl, wie C₁-C₈-Alkyl, gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, wie C₅-C₈-Cycloalkyl, gegebenenfalls substituiertes Aryl, wie Phenyl oder Naphthyl, oder gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, wie C₂-C₈-Alkenyl bedeuten.

Geeignete Substituenten für die zu R_1 und R_3 genannten Reste sind beispielsweise Hydroxylgruppen, C_1 - C_8 -Alkylgruppen und C_1 - C_8 -Alkoxygruppen.

Bevorzugt sind für R_1 die unsubstituierten aliphatischen, alicyclischen oder aromatischen Reste, wobei C_1 - C_8 -Alkylen und insbesondere $-CH_2-$ bevorzugt ist.

Bevorzugte erfindungsgemässe Reaktionsprodukte entsprechen Acrylatpolymeren enthaltend ein Strukturelement der allgemeinen Formel (Ia)



wobei R unabhängig voneinander H oder CH_3 ;

R_1' gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkylen; und

R_3 Methyl, gegebenenfalls substituiertes Phenyl, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkylphenyl, gegebenenfalls substituiertes C_1 - C_8 -Alkoxyphenyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, wie C_5 - C_8 -Cycloalkyl, bedeutet.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemässes Reaktionsprodukt, wobei Komponente a) Methacrylsäure ist.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemässes Reaktionsprodukt, wobei der Methacrylsäureester der Komponente b) Benzylmethacrylat ist.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemässes Reaktionsprodukt, wobei die Glycidylvinylverbindung Glycidylmethacrylat ist.

Bevorzugt ist ein erfindungsgemässes Reaktionsprodukt, wobei Komponente a) Methacrylsäure ist und die Funktionalisierung mit Glycidylmethacrylat erfolgt.

Insbesondere falls eine erhöhte Härte nach dem Trocknen erwünscht ist, ist für Komponente b) ein Verhältnis (Gewichtsprozent) von einem (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls substituiertem Phenol, C₁-C₈-Hydroxyalkylbenzol oder C₁-C₈-Hydroxyalkoxybenzol zu Methylmethacrylat von 7.1:92.9 bis 50:50 bevorzugt.

Weiterhin bevorzugt ist ein Reaktionsprodukt gemäss Formel (I), wobei das Verhältnis (Gewichtsprozent) der Komponente a) zur Komponente b) 80:20 bis 20:80 beträgt, wobei ein Verhältnis von 40:60 bevorzugt und ein Verhältnis von 30:70 besonders bevorzugt ist.

Das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes gemäss Formel (I) beträgt vorzugsweise 3000-120000 g/mol, besonders bevorzugt 20000-90000 g/mol.

Das Reaktionsprodukt gemäss Formel (I) weist bevorzugt eine Säurezahl von 0.6 -1,7 mol/kg und besonders bevorzugt 0.8-1.2 mol/kg auf.

Die Herstellung derartiger Reaktionsprodukte ist prinzipiell bekannt und ist beispielsweise in (J.M.G.Cowie, Chemie und Physik der synthetischen Polymeren, 1997, Verlag Friedr.Vieweg&Sohn) beschrieben. An den Polymerisationsschritt zum Aufbau des linearen Acrylatpolymers, beispielsweise als Lösungsmittelpolymerisation durchgeführt, schliesst sich die Glycidylierung eines Teils der freien Säuregruppen mit einer Glycidylvinylverbindung an. Bevorzugte Ausführungsformen sind in den Beispielen angegeben.

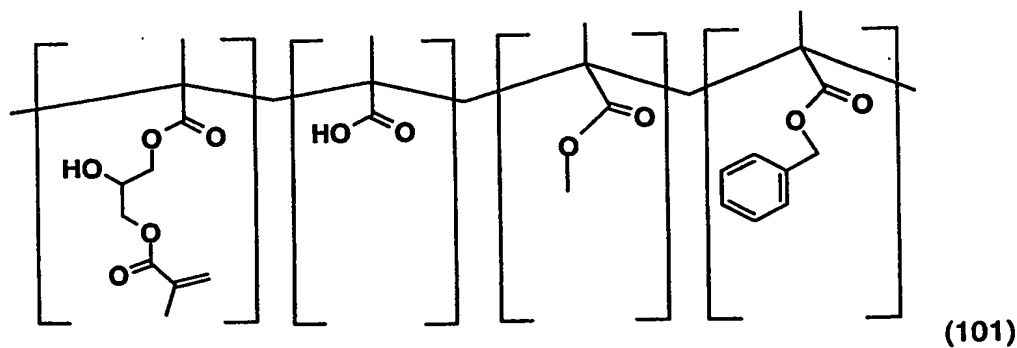
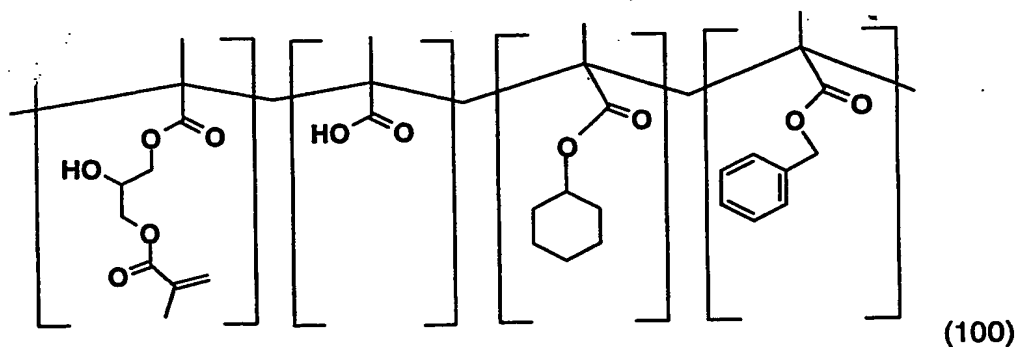
Neben den zu a) und b) genannten Acrylatverbindungen können zur Herstellung des erfindungsgemässen Reaktionsproduktes zusätzlich die folgenden Acrylatmonomeren verwendet werden: Allylacrylat, Allylmethacrylat, Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isobutyl-, n-Hexyl-, 2-Ethylhexyl-, n-Octyl-, n-Decyl- und n-Dodecyl-acrylat und -methacrylat, 2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-acrylat und -methacrylat, Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl methacrylat, 2-Methoxyethyl-, 2-Ethoxyethyl- und 2- oder 3-Ethoxypropyl-acrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)ethylacrylat, Tetrahydrofurfurylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Phenylmethacrylat, Phenylethylmethacrylat, Toluylmethacrylat, Tolyethylmethacrylat, 2-Phenoxyethylmethacrylat, 2-tolyloxyethylmethacrylat, Isodecylmethacrylat und

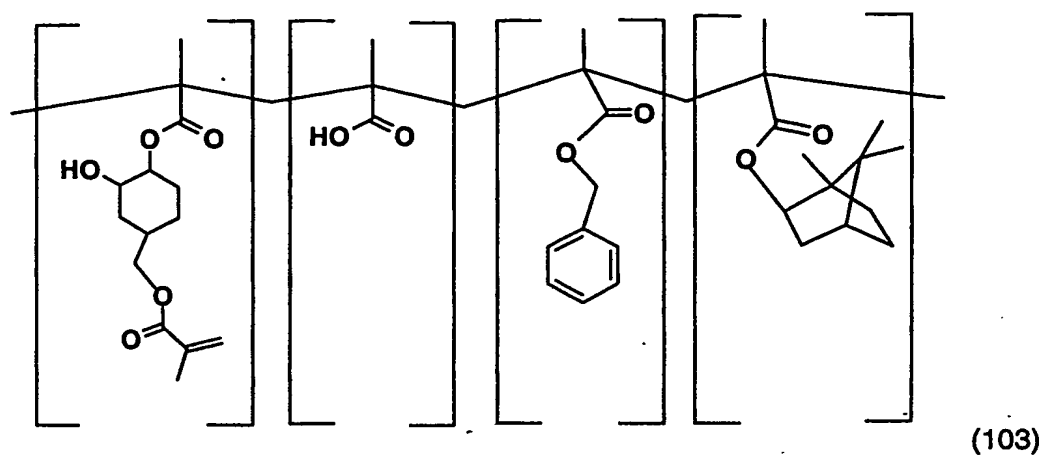
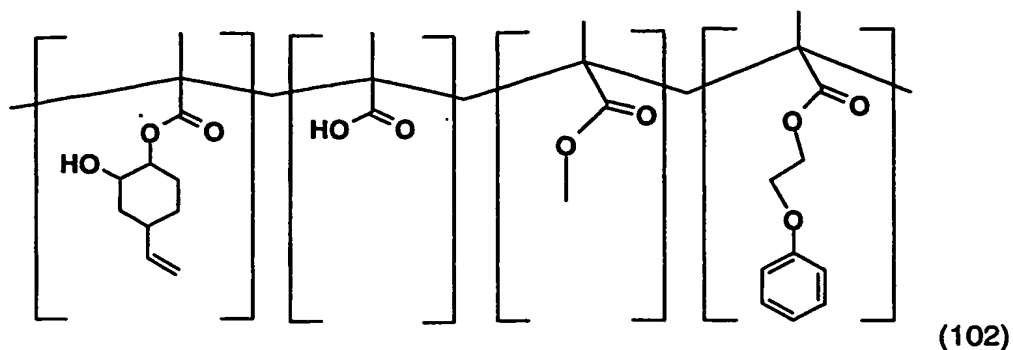
Isobornylmethacrylat . Solche Produkte sind ebenfalls bekannt und zum Teil im Handel erhältlich, zum Beispiel von der Firma SARTOMER Company (USA).

Besonders bevorzugt sind als zusätzliche Acrylatmonomere: 2-Phenoxyethylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat.

Zur Glycidylierung der freien Säuregruppen werden beispielsweise 2,3-epoxypropyl methacrylat, 3,4-epoxy-1-butene, 1-allyloxy-2,3-epoxypropane, 4-vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide, 3,4-epoxycyclohexylmethyleth(acylate) verwendet. Besonders bevorzugt sind 2,3-epoxypropyl methacrylat, 3,4-epoxycyclohexylmethyleth(acylate), 4-vinyl-1-cyclohexene-1,2-epoxide.

Besonders bevorzugte erfindungsgemässe Reaktionsprodukte weisen die folgenden Strukturelemente auf:





Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus

- i) einem erfindungsgemässen Reaktionsprodukt wie oben beschrieben,
- ii) gegebenenfalls einem monomeren oder oligomeren Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
- iii) einem freien Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisationsinitiatorsystem, das einen oder mehrere Sensibilisatoren zusätzlich enthalten kann, und
- iv) gegebenenfalls einem organischen oder anorganischen Füllstoff.

Typischerweise beträgt der Anteil der Komponente (i) 15-70 Gewichtsprozent.

Die erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten (ii) ein monomeres oder oligomeres Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten,

endständigen Gruppen, wobei es sich auch um eine Mischung aus zwei oder mehr Acrylaten handeln kann.

Beispielsweise eignen sich als Acrylatverbindung (ii) die Diacrylat- und Dimethacrylatester von aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen, wie 1,3-Butylenglykol, 1,4-Butandiol, Neopentylglykol, 1,6-Hexandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Polyethylenglykol-400, Polyethylenglykol-600, Tripropylenglykol, ethoxyliertes oder propoxyliertes Neopentylglykol, 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan, 2,2-Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-propan oder Bis-(4-hydroxycyclohexyl)-methan.

Als polyfunktionelle Acrylate können in der erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzung beispielsweise eingesetzt werden: 1,1,1-Trimethylpropantriacyrat oder -methacrylat, ethoxyliertes 1,1,1-Trimethylolpropantriacyrat oder -methacrylat, Pentaerythritoltetraacyrat, Pentaerythritol-monohydroxytriacyrat oder -methacrylat, Dipentaerythritolmonohydroxytriacyrat oder -methacrylat. Solche Verbindungen sind bekannt und zum Teil im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Produktbezeichnung SR-295, SR-350, SR-351, SR-367, SR-399, SR-444 und SR-454 von der Firma Sartomer Company (USA) erhältlich.

Als aromatische Di(meth)acrylate verwendet man für die erfindungsgemässe photopolymerisierbare Zusammensetzung vorzugsweise die Di(meth)acrylate auf Basis von Bisphenol A und Bisphenol F oder auch die Di(meth)acrylate von alkoxyliertem, vorzugsweise ethoxyliertem oder propoxyliertem, Bisphenol A oder Bisphenol F. Solche monomeren oder oligomeren Di(meth)acrylate sind ebenfalls bekannt und zum Teil im Handel erhältlich, beispielsweise unter der Produktbezeichnung SR-348 für ethoxyliertes Bisphenol A-dimethacrylat und unter der Produktbezeichnung SR-349 für ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat von der Firma Sartomer Company (USA).

Urethan(meth)acrylate, die in der erfindungsmässen photopolymerisierbaren Stoffzusammensetzung enthalten sein können, sind dem Fachmann ebenfalls bekannt und können in bekannter Weise hergestellt werden, indem man beispielsweise ein hydroxyterminiertes Polyurethan mit Acrylsäure oder Methacrylsäure zu dem entsprechenden Urethan(meth)acrylat umsetzt, oder indem man ein isocyanatterminiertes Prepolymer mit einem Hydroxyalkyl(meth)acrylat zum entsprechenden Urethan(meth)acrylat

umsetzt. Solche Herstellungsverfahren werden beispielsweise in den publizierten Patentanmeldungen EP114982 und EP133908 offenbart.

Vorzugsweise enthält die erfindungsgemässe photopolymerisierbare Zusammensetzung als Komponente (ii) ein aliphatisches Acrylat, ein cycloaliphatisches Acrylat und gegebenenfalls ein Urethanacrylat.

Typischerweise beträgt der Anteil der Komponente (ii) 0-30 Gewichtsprozent

Die erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen enthalten (iii) ein Photopolymerisationsinitiatorsystem bestehend aus einem oder mehreren Photoinitiatoren, das gegebenenfalls einen oder mehrere Sensibilisatoren enthalten kann, damit die Härtung der Zusammensetzung bevorzugt durch UV/VIS-Belichtung initiiert werden kann. Typische Beispiele für ein Photopolymerisationsinitiatorsystem sind beispielsweise Benzoin, Benzoinether, wie Benzoinmethylether, Benzoinethylether und Benzoinisopropylether, Benzoinethylether und Benzoinacetat, Acetophenone, wie Acetophenon, 2,2-Dimethylacetophenon und 1,1-Dichloracetophenon, Benzil, Benzilketale, wie Benzildimethylketal, Benzildiethylketal und 2-Methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholino-1-propanone, die im Handel unter der Bezeichnung Irgacure® von der Firma Ciba Spezialitätenchemie (Schweiz) erhältlich sind, Anthrachinone, wie 2-Methylantrachinon, 2-Ethylantrachinon, 2-tert.-Butylantrachinon, 1-Chloranthrachinon und 2-Amylantrachinon, Triphenylphosphin, Benzoylphosphinoxid (Luzirin TPO, BASF), Benzophenone, wie Benzophenon und 4,4'-Bis-(N,N'-dimethylamino)-benzophenon, Thioxanthone und Xanthone, Acridinderivate, Phenazinderivate, Quinoxalinderivate oder 1-Phenyl-1,2-propandion-2-O-benzoyloxim, 1-Aminophenylketone oder 1-Hydroxyphenylketone, wie 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Phenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton und 4-Isopropylphenyl-(1-hydroxyisopropyl)-keton, und 2-Benzyl-2,2-dimethylamino-1-(4-N-morpholinophenyl)-butanon-1, welche bekannte Verbindungen darstellen und zum Teil im Handel erhältlich sind. Diese Verbindungen können einzeln oder in Kombination in der erfindungsgemässen Zusammensetzung enthalten sein. Eine Kombination verschiedener Photopolymerisationsinitiatoren und Sensibilisatoren, mit, gegenüber Strahlen unterschiedlicher Wellenlänge, verschiedenartiger Reaktivität ermöglicht beispielsweise eine bessere Ausnützung einer UV/VIS-Lichtquelle, welche Emissionslinien unterschiedlicher Wellenlänge ausstrahlt.

Insbesondere verwendet man als Photopolymerisationsinitiator (iii) die im Handel unter der Bezeichnung Irgacure® erhältlichen Photoinitiatoren, wie Benzildimethylketal, Benzildiethylketal und 2-Benzyl-2,2-dimethylamino-1-(4-N-morpholinophenyl)-butanon-1, 2-Methyl-1-(4-methylthiophenyl)-2-morpholino-1-propanone.

Der Photopolymerisationsinitiator liegt vorzugsweise in einer Menge von 0.1 bis 15 Gewichtsprozent bezogen auf die erfindungsgemässe Zusammensetzung vor.

Der erfindungsgemässen Zusammensetzung kann ausserdem ein Photopolymerisationsbeschleuniger in Kombination mit dem Photopolymerisationsinitiator zugegeben werden. Die Photopolymerisationsbeschleuniger beschleunigen die Polymerisationsreaktion. Typische Beispiele sind tertiäre Amine wie Triethylamin, Triethanolamin, 2-Dimethylaminoethanol und ähnliche.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzung kann ausserdem Füllstoffe enthalten, wie beispielsweise Füllstoffe wasserverträglicher, organischer und anorganischer Natur in Mengen von 0 bis 60Gew.%, wie Talk, Quarz (SiO_2), Bariumsulfat (BaSO_4), Aluminiumoxyd und Calciumcarbonate.

Weiterhin kann die erfindungsgemässe Zusammensetzung organische Lösungsmittel enthalten. Die Lösungsmittel werden vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe der Ketone wie Methylethylketon, Cyclohexanon und ähnliche; aromatische Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol, Tetramethylbenzol und ähnliche; Glycolether wie Methylcellosolve, Butylcellosolve, Methylcarbitol, Butylcarbitol, Propylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethylether, Triethylenglycolmonoethylether und ähnliche; Ester wie Ethylacetat, Butylacetat, Methoxypropylacetat, Diethylenglycoletheracetat, Acetate der obengenannten Glycolether und ähnliche; Alkohole wie Ethanol, Propanol, Methoxypropanol, Ethylenglycol, Propylenglycol und ähnliche; aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Octan, Decan und ähnliche; und petrolische Lösungsmittel wie Petrolether, Petrolnaphtha, hydrogeniertes Petrolnaphtha, Naphtha-Lösungsmittel und ähnliche. Diese organischen Lösungsmittel dienen zur Verminderung der Viskosität der erfindungsgemässen Zusammensetzung was zu einer Verbesserung ihrer Auftragungseigenschaften führt.

Die erfindungsgemässe Zusammensetzung kann ausserdem Additive wie zusätzliche Polymere, Oligomere oder Monomere, die z.B. die thermische Härtung einer Lötstopmmaske begünstigen, Farbstoffe (Pigmente), Verdickungsmittel, Entschäumungsmittel, Verlaufsmittel, Hitzepolymerisationsinhibitoren oder Antioxidantien enthalten. Mögliche Additive, die die thermische Härtung begünstigen sind feste oder flüssige monomere, oligomere oder polymere Verbindungen, die mindestens 2 freie Epoxidgruppen enthalten. Mögliche Farbstoffe (Pigmente) sind Phthalocyanin-Blau, Phthalocyanin-Grün, Iodin-Grün, Disazo-Gelb, Crystal-Violett, Titaniumoxid, Kohlenstoff-Schwarz, Naphthalen-Schwarz und ähnliche. Geeignete Verdickungsmittel sind beispielsweise Orben, Penton, Montmorillonit und ähnliche. Als Entschäumungsmittel eignen sich beispielsweise Fluorsilikon-artige, Fluorid-artige oder Polymer-artige Entschäumungsmittel. Mögliche Hitzepolymerisationsinhibitoren sind Hydroquinon, Hydroquinonmonomethylether, tert-Butylcatechol, Pyrogallol, Phenothiazin und ähnliche.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus

- i) einem Reaktionsprodukt wie oben beschrieben,
- ii) gegebenenfalls einem monomeren oder oligomeren Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
- iii) einem freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiator oder –Initiatorsystem,
- iv) gegebenenfalls einem organischen oder anorganischen Füllstoff
- v) einem Inhibitor der thermischen Polymerisation und
- vi) einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus

- i) 15-70 Gew.-% des Reaktionsproduktes wie oben beschrieben,
- ii) 0-30 Gew.-% monomeres oder oligomeres Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
- iii) 0.1-15 Gew.-% eines freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiators oder –Initiatorsystems,
- iv) 0-60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Füllstoffes
- v) 0.01-0.5 Gew.-% eines Inhibitors der thermischen Polymerisation und

vi) 20-80 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelsystems, wobei die Prozentanteile der Bestandteile sich auf das Gesamtgewicht beziehen, mit der Massgabe, dass die Summe der Gewichtsprozentanteile 100 ergibt.

Die Herstellung der erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen erfolgt z.B. durch Mischen der Komponenten entweder unter Rühren bei gegebenenfalls Temperaturen bis etwa 60°C oder durch Mischung in situ auf einer Substratoberfläche bei wie zum Beispiel Ink-jet-Druckverfahren.

Verwendet werden die erfindungsgemässen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen vor allem als Photoresistsysteme, welche insbesondere zur Strukturierung und Permanentbeschichtung von metallischen Oberflächen dienen. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können z.B. als Primärresists oder als Lötstoppmasken zur Herstellung von Leiterplatten dienen. Die Beschichtung auf das Substrat, vor allem auf eine gereinigte im allgemeinen mit Kupfer beschichtete Platte, kann dabei mit jedem bekannten Verfahren unter Ausschluss von Licht der Absorptionswellenlänge des Photoinitiatorsystems aufgetragen werden. Beispiele für solche Beschichtungsverfahren sind Aufschleudern, Siebdruck, Aufpinseln, Aufsprühen, z.B. elektrostatisches Aufsprühen, Rollenbeschichtung, Tauch- und Rakelbeschichtung, Ink jet Drucken und das Vorhanggiessverfahren. Die Auftragsmenge ist applikationsabhängig. Gegebenenfalls ist eine Kombination von mehreren Beschichtungsverfahren notwendig, um die erforderliche Schichtdicke und Gleichmässigkeit der Beschichtung zu erhalten. Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können im Bereich von 0.1 µm bis mehreren 100 µm, aufgebracht werden. Anschliessend wird die Beschichtung etwa 1 bis 60 Minuten an der Luft und dann bei etwa 3 bis 30 Minuten bei 60°-120°C getrocknet. Die Beschichtung kann auch direkt ohne Lufttrocknung im Ofen oder durch IR-Strahlung getrocknet werden.

A) Ätzresist

Im Anschluss an die Trocknung wird die Photoresistbeschichtung durch z.B. eine Photomaske oder direkt mittels Laser belichtet und dann z.B. mit einer wässrig-alkalischen Entwicklerlösung (z.B. 0.3-3% Natriumkarbonatlösung) oder einem organischen Lösungsmittel (z.B. Butyldiglycol, Ethyldiglycol oder γ-Butyrolacton) entwickelt. Die nicht belichteten, nicht vernetzten Stellen der Beschichtung werden damit entfernt. Anschliessend wird mittels einer Ätzlösung das Metall (im allgemeinen Kupfer) an diesen nicht belichteten Stellen vom Substrat entfernt, wodurch definierte Strukturen erhalten werden. Der

verbliebene Photoresist wird dann durch eine Stripplösung, z.B. eine 2-5%ige wässrige Natriumhydroxidlösung, gegebenenfalls bei erhöhter Temperatur entfernt.

B) Permanentbeschichtung

Im Anschluss an die Trocknung wird die Photoresistbeschichtung durch z.B. eine Photomaske oder direkt mittels Laser belichtet und dann z.B. mit einer wässrig-alkalischen Entwicklerlösung (z.B. 0.3-3% Natriumkarbonatlösung) oder einem organischen Lösungsmittel (z.B. Butyldiglycol, Ethyldiglycol oder γ -Butyrolacton) entwickelt. Die nicht belichteten, nicht vernetzten Stellen der Beschichtung werden damit entfernt, und die belichteten Bildstellen werden dann gegebenenfalls bis zu 3 Stunden im Temperaturbereich 120-200°C erhitzt, um die Beschichtung nachzuhärten.

Die Belichtung der erfindungsgemässen Zusammensetzungen erfolgt im allgemeinen mit aktinischer Strahlung oder kann bei Applikation mittels eines Inkjet Druckers gegebenenfalls ganz entfallen. Zur Bestrahlung können alle an sich bekannten Strahlungsquellen eingesetzt werden, beispielsweise Quecksilberdrucklampen oder UV-/VIS-Laser. Dabei handelt es sich in der Regel um UV- und/oder VIS-Strahlung, bevorzugt der Wellenlänge zwischen ca. 220 und 550nm, speziell zwischen 220 bis 450nm. Die Verfahrensparameter, wie z.B. Bestrahlungsdauer und Abstand von Strahlungsquelle und strahlungsempfindlicher Schicht, werden im allgemeinen von der Art der strahlungsempfindlichen Zusammensetzung und von den gewünschten Eigenschaften des Überzugs abhängen und können vom Fachmann mit Vorversuchen bestimmt werden. Die bildmässige Belichtung kann z.B. durch eine Photomaske erfolgen oder durch direktes Schreiben eines Laserstrahls auf der strahlungsempfindlichen Schicht.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen können auch mittels eines Ink-jet-Verfahrens, wie z.B. in US 5,738,916 und US 6,040,002, WO02/01929 näher beschrieben, auf ein Substrat aufgebracht werden. Gegebenenfalls kann hierbei auf ein vorgängiges Mischen der Komponenten verzichtet werden und die einzelnen Komponenten oder Komponentenkombinationen können durch verschiedene Druckkanäle auf das Substrat appliziert werden.

Im Anschluss an eine im allgemeinen vollflächige Belichtung können sich entweder die Schritte Ätzen und Strippen oder thermische Härtung anschliessen, wodurch ein Ätzresist oder eine Permanentbeschichtung ohne Durchlaufen eines Entwicklungsschrittes realisiert

wird. Die angewandte Belichtungsdosis kann im allgemeinen wesentlich geringer als bei konventioneller Photomaskenbelichtung sein oder kann abhängig von der Polymerzusammensetzung auch ganz entfallen.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Erzeugung eines Ätz-oder Lötstoppresistbildes, umfassend die Verfahrensschritte:

- I. Aufbringen der erfindungsgemässen, photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf ein Substrat;
- II. Entfernung des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Zusammensetzung unter Bildung eines Films der photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf dem Substrat;
- III. gegebenenfalls Belichtung des beschichteten Substrats mit aktinischer Strahlung;
- IV. gegebenenfalls Entfernung der nicht belichteten Stellen der Beschichtung mit Hilfe einer alkalisch-wässrigen oder organischen Lösung unter Freilegung des Substrats; und
- V. gegebenenfalls thermische Härtung und gegebenenfalls UV-Härtung der auf dem Substrat verbliebenen Beschichtung.

Weiters bevorzugt ist ein Verfahren zur Erzeugung eines Ätz-oder Lötstoppresistbildes, umfassend die Verfahrensschritte:

- I. Aufbringen der erfindungsgemässen, photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf ein Substrat mittels Ink-jet-Verfahren;
- II. Entfernung des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Zusammensetzung unter Bildung einer getrockneten photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf dem Substrat;
- III. gegebenenfalls vollflächige Belichtung des beschichteten oder strukturierten Substrats mit aktinischer Strahlung; und
- V. gegebenenfalls eine thermische Härtung und gegebenenfalls UV-Härtung der auf dem Substrat verbliebenen Beschichtung.

Neben der Verwendung in Verfahren bei der Herstellung von Leiterplatten können die erfindungsgemässen Reaktionsprodukte auch Verwendung in Verfahren bei der Herstellung von Druckplatten (wie z.B. in US 4,361,640, insbesondere Spalte 4, Zeile 67, bis Spalte 7,

Zeile 68, beschrieben) und bei der Herstellung von LCD-Anzeigen (wie z.B. in US 5,925,484 beschrieben) finden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein photopolymerisierbares Element aus einem Substrat, das eine photopolymerisierbare Schicht, bestehend im wesentlichen aus

A) 25-85 Gew.-% des erfindungsgemässen Reaktionsproduktes wie oben beschrieben;

B) 5-40 Gew.-% monomeres oder oligomeres Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen;

C) 1 -25 Gew.-% eines freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Additionspolymerisations-Initiators oder – Initiatorsystems;

D) 0-60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Füllstoffs und

E) 0.025-1.0 Gew.-% eines Inhibitors der thermischen Polymerisation;

wobei die Prozentanteile der Bestandteile sich auf das Gesamtgewicht beziehen, mit der Massgabe, dass die Summe der Gewichtsprozentanteile 100 ergibt, mit einer Dicke von 0.1-400 µm trägt.

Bevorzugt ist eine Schichtdicke von 3-50 µm.

Die folgenden Beispiele veranschaulichen die Erfindung weiter.

Die verwendeten Abkürzungen haben die folgende Bedeutung:

MAA	Methacrylsäure
MMA	Methylmethacrylat
BzMA	Benzylmethacrylat
MAGMA	Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl methacrylat
MGIP	Methacryloyloxy-2-hydroxypropyl isopropylether
MPA=PMA	Methoxypropyllessigsäureester
MP	Methoxypropanol
Cr-Hex-CEM	Crom (III) 2-ethyl-hexanoat
TMPTA	Trimethylolpropane-triacrylate (Cray Valley)
Ebecryl 160	Poly[oxy-1,2-ethandiyl, alpha,hydro-omega,-[(1-oxo-2-propenyl)oxyl]] ether und 2-ethyl-2 (hydroxymethyl)-1,3-propanediol (3:1), (UCB)

Irgacure 907	2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl-2-morpholino-1-propanone (Ciba)
Orasolblau GN	Phthalocyanine-Farbstoff, Ciba
Quantacure ITX	2,4-isopropyl-thioxanthon, Rahn
Silbond FW 600AST	SiO ₂ , Quartzwerk Frechen
Dyhard UR 200	Substituierter aromatischer Harnstoff, (Rahn)
Tego 900	Polysiloxane (Tego)
Syloid161	Amorphe Kieselsäure, SiO ₂ , (Grace)
DER 331	Bisphenol-A Epoxidharz, (Dow)
Lionol Green 2Y-301	Phthalocyanine-Farbstoff, (Toyo)

Synthesebeispiele

Synthesebeispiel 1

10% einer gut gemischten Lösung bestehend aus 35 Gewichtsteilen Glycidylmethacrylat, 35 Gewichtsteilen Benzylmethacrylat und 30 Gewichtsteilen Methacrylsäure werden in einen Reaktor mit einer Vorlage von 200 ml des Lösungsmittelgemisches MPA/MP (70:30) gegeben. Zur verbleibenden Monomerlösung werden 100 ml MPA/MP und 2 Gewichtsteile 2,2'-azobis(2-methylbutyronitril) gegeben. Die Reaktorvorlage wird auf 90°C erhitzt und die gut gemischte Monomer-Initiator Lösung wird tropfenweise über einen Zeitraum von 2 Stunden zur Vorlage in den unter Stickstoff stehenden Reaktor gegeben. Nach Beendigung der Zugabe der Monomermischung lässt man die Reaktionslösung noch für weitere 5 Stunden bei 90°C und danach für 1 Stunde bei 135°C reagieren.

Danach wird die Reaktion auf 90°C abgekühlt und Luft wird unter der Reaktionsoberfläche eingeleitet. Nach der Zugabe von 0.2 Gewichtsprozent di-tert-butyl-p-kresol und 0.2 Gewichtsprozent Cr-Hex-CEM werden 7.5 Gewichtsteile Glycidylmethacrylat über einen Zeitraum von 40 Minuten zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe lässt man die Reaktionslösung noch für weitere 10 Stunden bei 90°C reagieren. Die so erhaltenen Polymerlösungen werden über Säuretitration, Epoxidtitration, GPC und Festkörperanalyse charakterisiert.

Tabelle 1: Funktionalisierte Harze

	Harz 1	Harz 2	Harz 3	Harz 4
Monomer A	MAGMA	MAGMA	MAGMA	MAGMA
Gewichtsteile	7.5	9	7.5	9.99
Monomer B	MAA	MAA	MAA	MAA
Gewichtsteile	22.5	21	22.5	23.33
Monomer C	MMA		MMA	MMA
Gewichtsteile	35		25	44.44
Monomer D	BzMA	BzMA	BzMA	BzMA
Gewichtsteile	35	70	45	22.22
Molekulargewicht (g/mol) (Gewichtsmittel)	50 000	51400	26000	62000
Säurezahl (mol/kg)	1.0	1.0	1.0	1.2
Molekulargewicht (Zahlenmittel) (g/mol)	9 000	5200	3000	4100

Synthesevergleichsbeispiel 2 (nicht funktionalisiertes Harz)

Die Harze werden wie unter Synthesebeispiel 1 beschrieben synthetisiert, jedoch wird die Reaktion mit Glycidylmethacrylat unterlassen.

Tabelle 2: Nicht funktionalisierte Harze

	Harz 1/1
Monomer B	MAA
Gewichtsteile	30
Monomer C	MMA
Gewichtsteile	35
Monomer D	BzMA
Gewichtsteile	35
Molekulargewicht (g/mol) (Gewichtsmittel)	37800
Säurezahl (mol/kg)	1.4
Molekulargewicht (Zahlenmittel) (g/mol)	4600

Formulierungsbeispiele

Formulierungsbeispiel 1

Die in Tabelle angeführten Bestandteile werden vermengt und mit einem Dispermat (2000 rpm, 60°C, 30 min) zu einer homogenen Lösung verarbeitet und filtriert (Porengrösse des Filters: 2).

Tabelle 3: Formulierungen für einen flüssigen Aetzresist

	FormulierungA (Gewichtsteile)	FormulierungB (Gewichtsteile)	FormulierungC (Gewichtsteile)	FormulierungD (Gewichtsteile)
Harz 1 (35%)	74.6			
Harz 2 (35%)		74.66		
Harz 3(35%)			74.66	
Harz 4 (35%)				74.66
TMPTA	2.96	2.96	2.96	2.96
Irgacure 907	2.52	2.52	2.52	2.52
Benzotriazol	0.28	0.28	0.28	0.28
Ebecryl 160	6.76	6.76	6.76	6.76
Orasolblau GN	0.05	0.05	0.05	0.05
Tego 900	0.05	0.05	0.05	0.05
2/4-isopropyl- thioxanthon	1.26	1.26	1.26	1.26
2,6-di-tert- butyl-p-kresol	0.02	0.02	0.02	0.02
PMA	11.5	11.5	11.5	11.5
Total	100	100	100	100

Formulierungsbeispiel 2

Die in Tabelle angeführten Bestandteile der beiden Komponenten werden vermengt und mittels einer Dreiwalzenmühle zu einer homogenen Masse vermahlen. Der Vorgang wird dreimal wiederholt, sodass die Partikelgrösse der grössten, festen Bestandteile der fertigen

Formulierung nicht grösser als $3\mu\text{m}$ ist. Harz- und Härterkomponente werden unmittelbar vor der Applikation im angegebenen Verhältnis gemischt.

Tabelle 4: Formulierungen für Lötstoppmaskenapplikation

	Formulierung E (Gewichtsteile)
Harz	
Harz 4 (35%)	56.7
MPA	3.4
Irgacure 907	3.37
Quantacure ITX	1.22
Silbond FW 600AST	15.1
Benzotriazol	0.03
Dicyandiamid	0.04
Dyhard UR 200	0.26
Tego 900	0.09
Syloid161	3.85
Harzkomponente	84.06
Härter	
Ebecryl 160	7.34
PMA	3.29
Hydrochinone	0.002
DER 331	5.37
Lionol Green 2Y-301	0.36
Härterkomponente	16.36
Total	100.4

Formulierungsbeispiel 3

Ein funktionalisiertes ungesättigtes Harz und ein nicht funktionalisiertes Harz der gleichen Monomierzusammensetzung werden als Binderpolymer in einer Formulierung für eine Aetzresistapplikation verwendet. Die Formulierungen werden wie in Formulierungsbeispiel 1 beschrieben hergestellt.

Tabelle 5: Formulierung für ein Vergleichsbeispiel

	Formulierung F (Gewichtsteile)
Harz 1/1 (35%)	74.66
Ebecryl 270	2.96
Irgacure 907	2.52
Benzotriazol	0.28
Ebecryl 160	6.76
Orasolblau GN	0.05
Tego 900	0.05
2/4-isopropyl-thioxanthon	1.26
2,6-di-tert-butyl-p-kresol	0.02
PMA	11.5
Total	100

Formulierungsbeispiel 4

Wie in Formulierungsbeispiel 2 beschrieben, werden die in Tabelle 6 angeführten Bestandteile vermengt.

Tabelle 6: Formulierung für LDI-Lötstoppmaskenapplikation

	Formulierung G (Gewichtsteile)
Harz	
Harz 4 (35%)	51.02
Irgacure 907	5.05
Quantacure ITX	0.67
Talkum Ultramix	1.06
Silbond FW 600 AST	15.82
Syloid 161	1.85
Benzotriazol	0.04
Dicyandiamid	0.13

Chlortoluron	0.11
Tego 900	0.92
Ebecryl 160	4.63
Harzkomponente	81.3
Härter	
MPA	2.85
Ebecryl160	6.76
Hydrochinone	0.001
DER 331	8.74
Lionol Green 2Y-301	0.35
Härterkomponente	18.7
Total	100.0

Formulierungsbeispiel 5: Formulierung für Inkjet – Ätzresistapplikation

Wie im Formulierungsbeispiel 1 beschrieben, werden die in Tabelle 7 angeführten Bestandteile zu einer homogenen Lösung verarbeitet.

Tabelle 7: Formulierung für Inkjet – Ätzresistapplikation

	Formulierung H (Gewichtsteile)
Harz 3 (35%)	28.0
TMPTA	2.96
Irgacure 907	2.52
Benzotriazol	0.28
Ebecryl 160	6.76
Orasolblau GN	0.05
2/4-isopropyl-thioxanthon	1.26
2,6-di-tert-butyl-p-kresol	0.02
MP	58.15
Total	100

Anwendungsbeispiele

Anwendungsbeispiel 1 (Konventioneller Ätzresist)

Mittels eines horizontalen Rollercoaters wird die Formulierung auf ein mit Kupfer beschichtetes Glasfaser verstärktes Epoxy-Laminat appliziert. Die beschichteten Platten werden in einem Konvektionsofen bei 80°C für 3 min getrocknet und anschliessend durch eine Maske mit UV-Licht bestrahlt (365 nm, 120mJ/cm²). Die Schichtdicke (9-11µm) der Beschichtung wird mit einem Isoscope (Fischer) gemessen. Nicht vernetzte Teile der Beschichtung werden mit 1% aqu. Na₂CO₃ bei einem Sprühdruk von 2.0 kg/cm² für 60 Sekunden entfernt. Nicht beschichtetes Kupfer der Platten wird mit Aetzlösung (2-3 N aqu. HCl, 80–140g Kupfer/l) bei einem Sprühdruk von 2 bar entfernt.

Eine Reihe von Tests, um die Eigenschaften der Formulierungen in einer Flüssigaetzresist Applikation zu bestimmen, werden durchgeführt. Alle Tests werden im Vergleich zu einer Referenzformulierung als internen Standard durchgeführt.

Folgende Tests werden bei einer Flüssigaetzresistapplikation durchgeführt:

1. Härte nach dem Trocknen

Die Formulierung wird auf eine mit Kupfer beschichtete Platte aufgebracht und für 5 Minuten bei Raumtemperatur vorgetrocknet. Danach wird die Platte für 3 Minuten in einem Konvektionsofen bei 80°C getrocknet und auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Härte der Beschichtung wird über die Bestimmung der Bleistifthärte gemessen. Die angegebene Bleistifthärte bezieht sich auf die Härte eines Bleistifts, der, wenn er mit leichtem, konstanten Druck unter einem Winkel von 45° an der Oberfläche entlang bewegt wird keine sichtbaren Beschädigungen der Oberfläche bewirkt. Die Härte der verwendeten Bleistifte ist 6B, 5B, 4B, 3B, 2B, B, HB, H, 2H, 3H, wobei sich 6B auf den weichsten, 3H auf den härtesten Bleistift bezieht.

2. Härte im Entwickler

Nach der Belichtung mit UV-Licht wird die beschichtete Kupferplatte für eine Minute bei 30°C in Entwicklerlösung gegeben. Die Platte wird aus diesem Bad entfernt und die Bleistifthärte der nassen Oberfläche, wie unter Punkt 1 beschrieben, bestimmt.

3. Photoreaktivität der Beschichtung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Photoreaktivität der Beschichtung wird unter Verwendung einer Stouffer Sensitivitätsskala 21 (SSG21) bestimmt.

4. Auflösung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Auflösung wird unter Verwendung einer Stouffer Auflösungsskala (SRG) bestimmt.

5. Entwicklung

Eine beschichtete und getrocknete Platte wird in ein unter leichter Agitation stehendes Bad mit Entwicklerlösung (1%iger aqu. Na₂CO₃) bei einer Temperatur von 30°C gegeben und die Zeit, die benötigt wird bis sich die Beschichtung von der Platte abzulösen beginnt gemessen.

6. Strippbarkeit

Eine beschichtete, getrocknete und belichtete Platte wird in ein unter heftiger Agitation stehendes Bad mit Stripplösung (4%ig aqu. NaOH) bei einer Temperatur von 45°C gegeben und die Zeit, die benötigt wird bis sich die Beschichtung von der Platte abzulösen beginnt gemessen.

7. Aetzen

Die Qualität der Kupferbahnen nach dem Aetzen wurde sowohl mit Licht- als auch Elektronenmikroskopie beurteilt (....., DSM 950, Zeiss).

Beurteilungskriterien:

oo...gerade Linien von konstanter Kupferdicke

o.....gerade Linien mit leichten Abweichungen in der Kupferdicke

x.....wellenförmige Linien von konstanter Kupferdicke

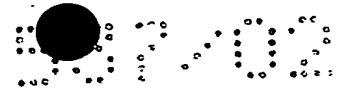
xx... wellenförmige Linien mit leichten Abweichungen in der Kupferdicke

Tabelle 8 : Resultate des Anwendungsbeispiels 1

Test	Formulierung A	Formulierung B	Formulierung C	Formulierung D
Bleistifthärte nach dem Trocknen im Entwickler	HB-B 4B	5B 3B	4B 2B	HB 3B
Photosensitivität (SSG)	7-8	8-9	9-10	8-9
Auflösung SRG (mill)	<1	<1	<1	<1
Entwicklungs= geschwindigkeit (sec)	40-45	40	45	45
Strippbarkeit (sec)	9	15	60	13
Aetzen	00	00	0	0

Tabelle 9 : Resultate des Vergleichsbeispiels

Test	Formulierung A (Gewichtsteile)	Formulierung F (Gewichtsteile)
Bleistifthärte nach dem Trocknen im Entwickler	B 4B	B 6B
Photosensitivität(SSG)	8-9	5-7
Auflösung SRG (mill)	<1	<1
Entwicklungs= geschwindigkeit (sec)	45	50
Strippbarkeit (sec)	20	5
Aetzen	00	00



Anwendungsbeispiel 2 (Konventionelle Lötstopmmaske)

Die Formulierung wird mittels einer Rakel auf die Oberfläche einer mit Kupfer beschichteten Platte aufgebracht und in einem Konvektionsofen bei 80°C für 20 Minuten getrocknet. Die beschichtete Oberfläche wird durch eine Photomaske mit UV-Licht (365nm, 120mJ/cm²) bestrahlt. Nicht belichtete Teile der Beschichtung werden mit 1%iger aqu. Na₂CO₃ Lösung bei einem Sprühdruk von 2 kg/cm² für 60 Sekunden von der Platte entfernt. Anschliessend wird die Beschichtung thermisch gehärtet (150°C, 60 Minuten).

Folgende Tests werden in einer Lötstoppsmaskenapplikation durchgeführt.

A. Klebfreie Beschichtungsfläche nach dem Trocknen

Die Oberflächenbeschichtung wird als klebfrei (Klebstofftest) betrachtet, wenn die Photomaske nach der Belichtung keine Haftung an der Oberfläche zeigt.

B. Photoreaktivität der Beschichtung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Photoreaktivität der Beschichtung wird unter Verwendung einer Stouffer Sensitivitätsskala 21 (SSG21) bestimmt.

C: Entwicklung

Beschichtete, getrocknete und UV-bestrahlte Platten werden mit 0.65 m/min unter der Verwendung von 1%iger aqu. Na₂CO₃ Lösung bei 30°C unter einem Sprühdruk von 3bar entwickelt.

D. Adhesion der Beschichtung zur Kupferoberfläche

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Nach der Entwicklung wird die beschichtete Oberfläche für 60 Minuten bei 150°C thermisch gehärtet. Die Adhäsion der gehärteten Beschichtung zur Kupferoberfläche wird über die Durchführung eines Gitterschnitttests bestimmt. Dafür wird die beschichtete

Oberfläche zuerst in einem definierten Muster geritzt und danach ein Klebestreifen (Scotch Brand 9898) auf das entstandene Muster gedrückt und wieder entfernt (Klebestreifentest).

Die Güte der Adhesion wird beurteilt als:

- oo...kein Abbruch der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters
- o....leichte Beschädigung der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters
- x....starke Beschädigung der Kanten der Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters
- xx...die Beschichtung an den Ecken des geritzten Musters ist vollständig entfernt

E: Lösungsmittelbeständigkeit

Beschichtet, getrocknete, belichtete, entwickelte und thermisch gehärtete Platten werden bei Raumtemperatur für 5 Minuten in CH_2Cl_2 inkubiert. Der Zustand der Beschichtung nach der Inkubation wird über die Messung der Bleistifthärte (siehe Flüssigaetzresistapplikation, 1) wie folgt beurteilt:

- oo... Bleistifthärte der beschichteten Oberfläche entspricht der vor der Inkubation gemessenen
- o.....geringe Abweichung der Bleistifthärte nach der Inkubation
- x....starke Abweichung der Bleistifthärte nach der Inkubation
- xx... Bildung von Blasen, Quellung und Ablösung der Beschichtung von der Oberfläche

F: Beständigkeit gegenüber chemischer Ni-Au Oberflächenbeschichtung

Chemische Ni-Au Oberflächenbeschichtung von prozessierten Platten wird nach standardisierten Verfahren durchgeführt (). Haftungsverluste der Lötstopmmaske gegenüber der Kupferoberfläche werden über die Durchführung eines Klebestreifentests (siehe D) bestimmt und wie folgt beurteilt:

- oo.... keine Haftungsverluste
- o.....geringfügige Haftungsverluste
- x.....starke Haftungsverluste
- xx.....totaler Haftungsverlust

G: Beständigkeit gegenüber Lötprozess

Beschichtet, getrocknete, belichtete, entwickelte und thermisch gehärtete Platten werden zuerst in Flux (25%Colophonium in Isopropanol) getaucht. Die Platten werden danach für 60 Sekunden getrocknet und dreimal für je 10 Sekunden in ein Lötbad (265°C) getaucht. Danach wird der Zustand der Beschichtung wie folgt beurteilt:

oo...keine Veränderung der beschichteten Oberfläche

o....geringfügige Veränderung der beschichteten Oberfläche

x....starke Veränderung der beschichteten Oberfläche

xx...Blasenbildung, Quellung und Ablösung der beschichteten Oberfläche

H: Auflösung

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt. Die Auflösung wird unter Verwendung einer Stouffer Auflösungsskala (SRG) bestimmt.

I: Druckkochtopftest

Beschichtete und getrocknete Platten werden mit UV-Licht (365nm, 120 mJ/cm²) durch eine Maske bestrahlt und danach für 72 Stunden in einem Druckkochtopf bei 120°C und 1.5 bar inkubiert. Der Zustand der beschichteten Oberfläche wird danach wie folgt beurteilt:

oo...keine Veränderung der beschichteten Oberfläche

o....geringfügige Veränderung der beschichteten Oberfläche

x....starke Veränderung der beschichteten Oberfläche

xx...Blasenbildung, Quellung und Ablösung der beschichteten Oberfläche

Tabelle 10 : Resultate des Anwendungsbeispiels 2

Test	FormulierungE
Klebfreie Oberfläche	kf
Photosensitivität (SSG) (120 mJ/cm ²)	8
Entwicklung (sec)	180
Adhesion zu Kupfer	o
Lösungsmittelbeständigkeit	oo
Ni-Au-Beständigkeit	o
Lötprozessbeständigkeit	oo
Auflösung (SRG, mill)	1.5
Druckkochtopftest	oo

Anwendungsbeispiel 3 (LDI – Lötstopmmaske)

Die Formulierung wird im Siebdruckverfahren auf ein mit Kupfer beschichtetes Glasfaser verstärktes Epoxy-Laminat (Laminat: 1mm, gebohrt mit 0.2 mm Bohrungen, 40 µm Kupfer) appliziert. Nach der Trocknung bei 80°C für 40 Minuten wird mit einem LDI (Etek) mit einer Belichtungsenergie von 50 mJ belichtet. Die weitere Prozessierung der Platte erfolgt dann wie im Anwendungsbeispiel 2 (konventionelle Lötstoppmaskenapplikation) beschrieben.

Tabelle 11: Resultate des Anwendungsbeispiels 3

Test	FormulierungG
Klebfreie Oberfläche	kf
Photosensitivität (SSG) (50mJ/cm ²)	8
Entwicklung (sec)	180
Adhesion zu Kupfer	o
Lösungsmittelbeständigkeit	oo
Ni-Au-Beständigkeit	o
Lötprozessbeständigkeit	oo
Auflösung (SRG, mill)	1.5
Druckkochtopftest	oo

Anwendungsbeispiel 4 (Inkjet – Ätzresist)

Die Formulierung wird mittels eines Inkjet Druckapparates (Firma Stork, Mühlheim; Piezo Druckkopf, 256 Düsen mit einem Durchmesser von 48 µm, Spectra) appliziert. Die Applikation erfolgt bei 35°C und einer Fire Pulse Frequenz zwischen 2 und 8 kHz auf ein vorgereinigtes mit Kupfer beschichtetes Glasfiber verstärktes Epoxy-Laminat (1.2mm, 35 µm Kupfer). Die beschichtete Platte wird dann bei 80°C für 2 Minuten getrocknet und nach dem Abkühlen vollflächig belichtet (Hg-Lampe, 25-30 mJ/cm²) und wie im Anwendungsbeispiel 1 (konventioneller Ätzresist) beschrieben geätzt. Es wurden vergleichbare Resultate wie in Anwendungsbeispiel 1, Tabelle 8 beschrieben, erhalten.

Patentansprüche

1. Reaktionsprodukt bestehend mindestens aus
 - a) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung von Acryl- und Methacrylsäure und
 - b) einem (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls substituiertem Phenol, C₁-C₈-Hydroxyalkylbenzol oder C₁-C₈-Hydroxyalkoxybenzol und Methyl(meth)acrylat im Molverhältnis 5:95 bis 100:0, wobei 15-70% der Acryl- bzw. Methacrylsäureeinheiten mit einer Glycidylvinylverbindung umgesetzt sind.
2. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei Komponente (a) Methacrylsäure ist.
3. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei der (Meth)acrylsäureester der Komponente (b) Benzylmethacrylat ist.
4. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei die Glycidylvinylverbindung Glycidylmethacrylat ist.
5. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei das Molverhältnis der Komponente (a) zur Komponente (b) 80:20 zu 20:80 beträgt.
6. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes 3000-120000 g/mol beträgt.
7. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei das Molekulargewicht des Reaktionsproduktes 20000-90000 g/mol beträgt.
8. Reaktionsprodukt nach Anspruch 1, wobei das Reaktionsprodukt eine Säurezahl von 0.6-1,7 mol/kg aufweist.
9. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus
 - i) einem Reaktionsprodukt nach Anspruch 1,
 - ii) einem monomeren oder oligomeren Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen, und

- iii) einem freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiator oder –Initiatorsystem.
- iv) gegebenenfalls einen organischen oder anorganischen Füllstoff

10. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus

- i) einem Reaktionsprodukt nach Anspruch 1,
- ii) gegebenenfalls einem monomeren oder oligomeren Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
- iii) einem freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiator oder –Initiatorsystem,
- iv) gegebenenfalls einen organischen oder anorganischen Füllstoff
- v) einem Inhibitor der thermischen Polymerisation und
- vi) einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelsystem.

11. Photopolymerisierbare Zusammensetzung, bestehend im wesentlichen aus

- i) 15-70 Gew.-% des Reaktionsproduktes nach Anspruch 1,
- ii) 0-30 Gew.-% monomeren oder oligomeres Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
- iii) 0.1-15 Gew.-% eines freie Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiators oder –Initiatorsystems,
- iv) 0-60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Füllstoffs,
- v) 0.01-0.5 Gew.-% eines Inhibitors der thermischen Polymerisation, und
- vi) 20-80 Gew.-% eines Lösungsmittels oder Lösungsmittelsystems,

wobei die Prozentanteile der Bestandteile sich auf das Gesamtgewicht beziehen, mit der Massgabe, dass die Summe der Gewichtsprozentanteile 100 ergibt.

12. Verfahren zur Erzeugung eines Ätz-oder Lötstoppresistbildes, umfassend die Verfahrensschritte:

- I. Aufbringen einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung nach Anspruch 10 auf ein Substrat;
- II. Entfernung des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Zusammensetzung unter Bildung eines Films der photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf dem Substrat;
- III. gegebenenfalls Belichtung des beschichteten Substrats mit aktinischer Strahlung;

- IV. gegebenenfalls Entfernung der nicht belichteten Stellen der Beschichtung mit Hilfe einer alkalisch-wässrigen oder organischen Lösung unter Freilegung des Substrats; und
- V. gegebenenfalls thermische Härtung und gegebenenfalls UV-Härtung der auf dem Substrat verbliebenen Beschichtung.
13. Verfahren gemäss Anspruch 12, wobei die Belichtung (III) mit Hilfe einer Photomaske oder direkt mit einem Laser erfolgt.
14. Verfahren zur Erzeugung eines Ätz-oder Lötstoppresistbildes, umfassend die Verfahrensschritte:
- I. Aufbringen einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung nach Anspruch 10 auf ein Substrat mittels Ink-jet-Verfahren;
 - II. Entfernung des Lösungsmittels aus der aufgetragenen Zusammensetzung unter Bildung einer getrockneten photopolymerisierbaren Zusammensetzung auf dem Substrat;
 - III. gegebenenfalls vollflächige Belichtung des beschichteten oder strukturierten Substrats mit aktinischer Strahlung; und
 - V. gegebenenfalls thermische Härtung und gegebenenfalls UV-Härtung der auf dem Substrat verbliebenen Beschichtung.
15. Photopolymerisierbares Element aus einem Träger, der eine photopolymerisierbare Schicht, bestehend im wesentlichen aus
- A) 25-85 Gew.-% des Reaktionsproduktes nach Anspruch 1,
 - B) 5-40 Gew.-% monomeres oder oligomeres Acrylat mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten, endständigen Gruppen,
 - C) 1-25 Gew.-% eines freien Radikale, Kationen oder Anionen erzeugenden, durch aktinische Strahlung aktivierbaren Polymerisations-Initiators oder -Initiatorsystems
 - D) 0-60 Gew.-% eines organischen oder anorganischen Füllstoffs und
 - E) 0.025-1.0 Gew.-% eines Inhibitors der thermischen Polymerisation,
- wobei die Prozentanteile der Bestandteile sich auf das Gesamtgewicht beziehen, mit der Massgabe, dass die Summe der Gewichtsprozentanteile 100 ergibt, mit einer Dicke von 0.1-400 μm trägt.

16. Photopolymerisierbares Element nach Anspruch 15, wobei die Dicke der photopolymerisierbaren Schicht 3-50 μm beträgt.

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft funktionalisierte Acrylatpolymere, ein Verfahren zu deren Herstellung, photopolymerisierbare Zusammensetzungen enthaltend diese Polymere, und die Verwendung der Zusammensetzungen vor allem bei der Herstellung elektronischer Bauelemente. Bei den funktionalisierten Acrylatpolymeren handelt es sich um Reaktionsprodukte bestehend mindestens aus

- a) Acrylsäure oder Methacrylsäure oder einer Mischung von Acryl- und Methacrylsäure und
- b) einem (Meth)acrylsäureester von gegebenenfalls substituiertem Phenol, C₁-C₈-Hydroxyalkylbenzol oder C₁-C₈-Hydroxyalkoxybenzol und Methyl(meth)acrylat im Molverhältnis 5:95 bis 100:0,

wobei 15-70% der Acryl- bzw. Methacrylsäureeinheiten mit einer Glycidylvinylverbindung umgesetzt sind.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ ~~BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING~~
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ ~~LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT~~
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.